

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ДВОЙНОГО СУЛЬФАТА ГАФНИЯ И АММОНИЯ

Л. И. Федоряко, И. А. Шека, В. В. Фоменко, Г. Н. Новицкая

В литературе упоминается двойной сульфат гафния и аммония состава $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Hf}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [1]. При изучении растворимости в системе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{Hf}(\text{SO}_4)_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 20° получено соединение $(\text{NH}_4)_4[\text{Hf}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в виде призматических монокристаллов моноклинной сингонии, определены его параметры кристаллической решетки и проведена расшифровка структуры [2]. Соединение такого же состава было выделено из упомянутой системы при 60° [3]. В настоящей работе приведены данные термогравиметрических и рентгенографических исследований этого соединения. Образцом служили монокристаллы, выращенные после длительного выдерживания в течение 2 лет раствора, содержащего NH_4^+ и Hf в соотношении 16:1, 500 г/л серной кислоты и 60 г/л Hf. К свежеприготовленному раствору четырехводного дисульфата гафния ($\text{Hf}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ готовили из оксихлорида гафния) с концентрацией 151 г/л гафния добавляли кристаллический сульфат аммония и необходимое количество концентрированной серной кислоты и воды. Полученные монокристаллы отжимали от маточника, быстро промывали этанолом и диэтиловым эфиром и затем анализировали. Аммиак определяли реактивом Несслера и по Кьельдалю, воду — гравиметрически, гафний — весовым методом в виде HfO_2 , сульфат-ион — по разности. Найдено, %: Hf 24,99; H_2O 10,05; N 7,82; S 18,32. $(\text{NH}_4)_4\text{Hf}(\text{SO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: Hf 25,25; H_2O 10,19; N 7,93; S 18,14.

Дериватограммы снимали на дериватографе системы Паулик — Паулик—Эрдей фирмы МОМ при скорости нагрева 10 град/мин в корундовых тиглях с платина-платинородиевой термопарой. Эталонном служил прокаленный оксид алюминия. Из приведенных на рис. 1 и табл. 1 данных видно, что в интервале температур $70-270^\circ$ имеются три частично сливающихся следующих друг за другом эндотермических эффекта при 132, 161 и 193° , относящихся к удалению кристаллизационной воды. На дифференциальной кривой убыли массы этим температурам соответствуют более четкие пики. В этом же температурном интервале на кривой убыли массы есть одна ступенька, отвечающая удалению четырех молекул воды (табл. 1), но наклон кривой резко меняется при температуре второго эндозффекта ($T_{\text{энд}} = 161^\circ$).

Это свидетельствует о наличии в соединении молекул воды с различной прочностью связи. Действительно, рентгеноструктурными исследованиями этой соли было установлено [2], что только две молекулы воды (с расстояниями Hf—O 2,17 и 2,10 Å) входят во внутреннюю сферу комплекса, а две другие находятся во внешней сфере на большем расстоянии и, следовательно, слабее связаны в комплексе. По-видимому, первый пик (132°) соответствует удалению внешнесферной воды, а эндозффекты при 161 и 193° — удалению координационно связанной воды. Это подтверждается опытами по термическому разложению соединения в изотермических условиях. Навески препарата соли в платиновой лодочке помещали в кварцевую трубку, через которую медленно пропускали сухой аргон, и нагревали в трубчатой печи при температурах, соответствующих тепловым эффектам на термограмме. Заданную температуру поддерживали постоянной 1—3 ч. Исходным образцом служили монокристаллы состава $(\text{NH}_4)_4[\text{Hf}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, предварительно измельченные и высушенные в течение 6 ч при 70° . Летучие продукты реакции разложения поглощали в ловушках с растворами 0,1 н. соляной кислоты и перекиси водорода; часть твердого остатка анализировали, а оставшуюся подвергали дальнейшему термическому разложению. Состав газообразных продуктов исследовали

также методом пиролизической масс-спектрометрии [6]. Дифрактограммы снимали на приборе УРС-50И методом порошка с применением $\text{CoK}\alpha$ -излучения. С помощью ЭВМ МИР-2 проведено индигирование дифрактограммы исходного образца в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки, определенными на основании анализа рентгенограмм монокристаллов $(\text{NH}_4)_4[\text{Hf}(\text{SO}_4)_4\text{2H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [2]: $a=18,12$; $b=14,89$; $c=7,25$ Å; $\beta(\gamma)=95,5^\circ$, $N=4$.

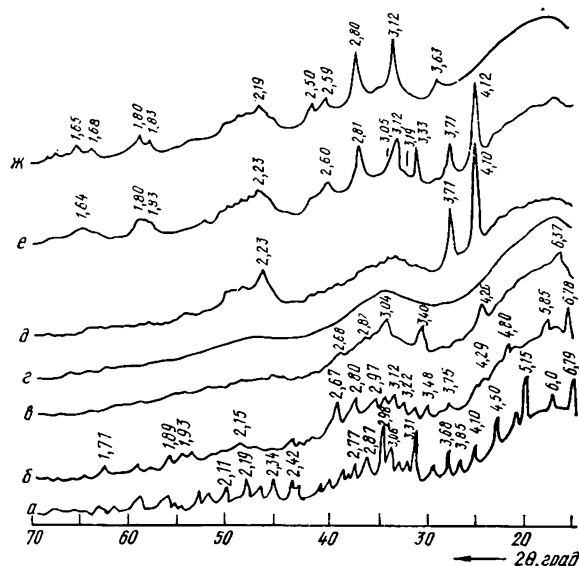
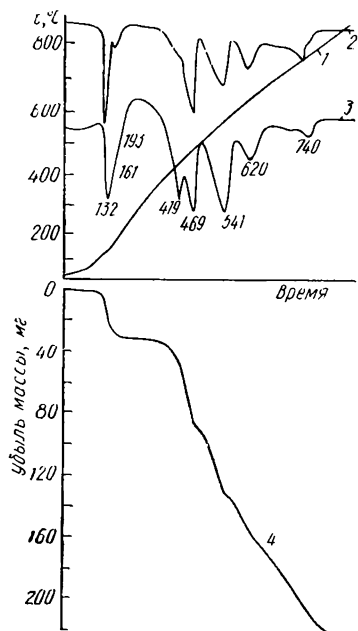


Рис. 1. Дериватограмма двойного сульфата гафния и аммония $(\text{NH}_4)_4[\text{Hf}(\text{SO}_4)_4\text{2H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 1 — кривая температуры, T ; 2 — дифференциальная кривая убыли массы, ДТГ; 3 — дифференциально-термическая кривая, ДТА; 4 — кривая убыли массы, ТГ. (Навеска — 0,3176 г, скорость нагрева — 10 град/мин.)

Рис. 2. Дифрактограммы продуктов термического разложения двойного сульфата $(\text{NH}_4)_4[\text{Hf}(\text{SO}_4)_4\text{2H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: а — 70° , 6 ч; б — 150° , 1 ч; в — 200° , 1 ч; г — 470° , 3 ч; д — 640° , 3 ч; е — 720° , 3 ч; ж — 900° , 4 ч.

При сопоставлении полученных дифрактограмм продуктов были выделены дифракционные максимумы, принадлежащие отдельным фазам (табл. 1—3). Из табл. 1 видно, что соединение $(\text{NH}_4)_4[\text{Hf}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ термически мало устойчиво, и уже длительное нагревание при 70° приводит к частичному его разложению. На рентгенограмме (рис. 2, а) обнаружены дифракционные максимумы трех фаз. Одна из них принадлежит четырехводному двойному сульфату гафния и аммония (табл. 1, 2), вторая и третья, по-видимому, — двухводному и одноводному кристаллогидратам (табл. 1, 3); последний присутствует в незначительном количестве.

При нагревании четырехводного кристаллогидрата характерная для него фаза исчезает уже при 90° , а относительные интенсивности I/I_0 дифракционных пиков двух других фаз возрастают. С повышением температуры изотермического нагревания до 150° I/I_0 дифракционных пиков дигидрата уменьшается, а моногидрата — достигает максимального значения. Общая потеря массы Δm (табл. 1) при этой температуре составляет 7,28 %, что соответствует удалению почти трех молей кристаллизационной воды. При 200° происходит полная дегидратация и образуется безводный комплекс. Его рентгенографические характеристики представлены на рис. 2, в и в табл. 3. Таким образом, термическая дегидратация комплекса $(\text{NH}_4)_4[\text{Hf}(\text{SO}_4)_4\text{2H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ протекает ступенчато с последовательным образованием промежуточных кристаллогидратов $(\text{NH}_4)_4[\text{Hf}(\text{SO}_4)_4\text{2H}_2\text{O}]$ и $(\text{NH}_4)_4[\text{Hf}(\text{SO}_4)_4\text{2H}_2\text{O}]$.

Дериватографический анализ		Изотермическое нагревание		$\Delta m_{расч.}$ %	Продукты термического разложения		
$T_{энд.}$ °C	$\Delta m_{эксп.}$ %	$T,$ °C	$\Delta m_{эксп.}$ %		Летучие	Состав фаз	Твердофазные Рентгенографические характеристики фаз $d/n, I/I_0^*$
		70	2,61	2,55	1 H ₂ O	(NH ₄) ₄ [Hf(SO ₄) ₄ 2H ₂ O]2H ₂ O+ +(NH ₄) ₄ [Hf(SO ₄) ₄ 2H ₂ O]	9,0 _x 5,15 ₃ 3,31 ₃ 2,98 ₃ +6,79 _x 2,77 ₄ 3,48 ₃ 3,22 ₃ (рис. 2, а, табл. 2, 3)
132	4,40	90	5,82	5,10	2 H ₂ O	(NH ₄) ₄ [Hf(SO ₄) ₄ 2H ₂ O]+ +(NH ₄) ₄ [Hf(SO ₄) ₄ H ₂ O]	6,78 _x 2,77 ₄ 3,48 ₃ 3,23 ₃ +2,67 _x 2,80 ₉ 3,12 ₈ 2,97 ₈ (рис. 2, б, табл. 3)
161	8,20	150	7,28	7,65	3 H ₂ O	(NH ₄) ₄ [Hf(SO ₄) ₄ 2H ₂ O]+ +(NH ₄) ₄ [Hf(SO ₄) ₄ H ₂ O]	6,78 _x 2,77 ₄ 3,48 ₃ 3,23 ₃ +2,67 _x 2,80 ₉ 3,12 ₈ 2,97 ₈ (рис. 2, б, табл. 3)
193	10,10	200	10,01	10,19	4 H ₂ O	(NH ₄) ₄ [Hf(SO ₄) ₄]	3,04 _x 3,40 ₉ 2,87 ₆ 4,26 ₄ (рис. 2, в, табл. 3)
419 и 469	28,40			28,98	4 H ₂ O+(NH ₄) ₂ SO ₄		—
541	47,20	420	46,92	47,59	4 H ₂ O+2(NH ₄) ₂ SO ₄	Hf(SO ₄) ₂	Рентгеноаморфный
		470	48,19			Hf(SO ₄) ₂	Рентгеноаморфный (рис. 2, з)
		540	53,40			Hf(SO ₄) ₂	Рентгеноаморфный
		640	49,94			Hf(SO ₄) ₂ -I	4,10 _x 3,71 ₄ 2,23 ₃ (рис. 2, д)
620	57,20	720	57,05	58,90	4 H ₂ O+2(NH ₄) ₂ SO ₄ +SO ₃	Hf(SO ₄) ₂ -I+Hf(SO ₄) ₂ -II+HfO ₂	4,12 _x 3,71 ₄ 2,23 ₃ +3,33 _x 3,05 ₆ 3,19 ₂ +3,12 _x 2,81 ₈ 2,60 ₂ (рис. 2, е)
740	70,84	900	70,20	70,22	4 H ₂ O+2(NH ₄) ₂ SO ₄ +2 SO ₃	HfO ₂	3,12 _x 2,80 ₉ 2,19 ₄ 2,59 ₂ (рис. 2, ж)

* x —максимальная относительная интенсивность, равная 10.

Таблица 2

Индексирование $(\text{NH}_4)_4[\text{Hf}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в моноклинной сингонии

I/I_0 , %	$d/n_{\text{экс}}$, Å	hkl	$d/n_{\text{расч}}$, Å	I/I_0 , %	$d/n_{\text{экс}}$, Å	hkl	$d/n_{\text{расч}}$, Å
100	9,0	200	9,0	8	2,26	152; 252	2,26; 2,26
25	7,4	020	7,4	7	2,21	$\bar{3}61$; $\bar{4}03$	2,21; 2,21
11	6,0	300	6,0	13	2,19	252; $\bar{3}52$	2,19; 2,19
30	5,15	021	5,18	9	2,11	170	2,11
19	4,50	400	4,51	9	2,10	352; $\bar{4}52$	2,10; 2,10
13	4,10	031	4,09	9	2,01	702	2,01
11	3,85	420	3,86	9	1,904	362	1,905
12	3,68	401	3,67	7	1,819	812	1,821
30	3,31	331	3,30	8	1,814	172; $\bar{9}12$	1,814; 1,814
18	3,06	241; $\bar{5}21$	3,06; 3,06	5	1,782	822	1,781
30	2,98	222	2,97	5	1,747	623	1,746
13	2,87	440; 521	2,87; 2,87	4	1,679	504	1,679
7	2,60	251; 441	2,61; 2,61	4	1,655	082; 580	1,654; 1,654
6	2,55	332	2,55	4	1,643	324	1,643
9	2,45	242	2,45	3	1,637	$\bar{4}34$	1,636
14	2,42	003	2,42	7	1,592	951	1,593
13	2,34	640	2,34	5	1,407	691; 10.6.1	1,408; 1,409

Таблица 3

Рентгенофазовое исследование продуктов термической дегидратации $(\text{NH}_4)_4[\text{Hf}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$

$(\text{NH}_4)_4\text{Hf}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$(\text{NH}_4)_4\text{Hf}(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$(\text{NH}_4)_4\text{Hf}(\text{SO}_4)_4$	
d/n	I/I_0 , %	d/n	I/I_0 , %	d/n	I/I_0 , %
6,78	100	6,24	23	6,31	33
4,92	20	5,85	32	4,26	42
3,62	19	4,80	31	3,68	11
3,48	30	4,59	22	3,40	90
3,22	33	4,29	24	3,04	100
2,77	40	4,19	21	2,87	63
2,72	18	3,75	32	2,76	22
2,44	22	3,33	30	2,68	31
2,04	19	3,12	83	2,42	23
1,941	20	2,97	81	2,36	12
1,888	31	2,80	90	1,938	10
1,750	11	2,67	100		
1,707	33	2,64	44		
1,650	17	2,51	17		
1,607	10	2,39	18		
1,531	15	2,15	30		
1,513	18	1,962	29		
1,480	20	1,932	28		
		1,793	20		
		1,639	12		
		1,581	10		

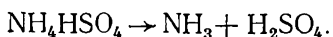
$\cdot(\text{SO}_4)_4\text{H}_2\text{O}$]. Термическое разложение безводного комплекса также протекает по нескольким последовательным реакциям.

Потеря массы при температуре эндозффектов 419 и 469 ° соответствует удалению 1 моля сульфата аммония. Этот участок дериватограммы двойного сульфата подобен дериватограмме сульфата аммо-

ния, однако смещен в область более высоких температур. На термограмме сульфата аммония [4] эндозффект при 330° относится к отщеплению 1 моля аммиака по реакции



при $T_{\text{энд}} = 410^\circ$ соответствует разложению гидросульфата:



Очевидно, повышение температуры разложения сульфата аммония в комплексе вызвано тем, что сульфат-ион входит в состав комплексного аниона двойной соли и вместе с NH_4^+ -ионом участвует в образовании внутри- и межмолекулярных водородных связей [2, 5].

По-видимому, при нагревании безводного двойного сульфата в области температур 419—469° первой отрывается бидентатно-циклическая сульфатогруппа с длиной связи $\text{Hf}-\text{O}$ 2,37 и 2,28 Å [2]. Остальные сульфатогруппы связаны с гафнием более короткими связями (расстояния $\text{Hf}-\text{O}$ в бидентатной группе равны 2,19 и 2,16 Å; в монодентатных — 2,09 и 2,06 Å), и для их отрыва требуется более высокая температура. Так, удалению второй молекулы сульфата аммония соответствует эндотермический эффект при 541°, следовательно, она связана прочнее первой. Этот эндозффект широкий и, возможно, суммарный, состоящий из перекрывающихся эндозффектов при 513 и 545°. Очевидно, в данном случае с аммиаком удаляется вторая бидентатно-циклическая сульфатогруппа.

Сопоставление данных, полученных при термогравиметрических исследованиях со скоростью нагрева 10 град/мин и изотермическом нагревании в течение нескольких часов (см. табл. 1), показало, что удаление воды, аммиака и серного ангидрида из соединения в изотермических условиях происходит при более низкой температуре. При нагревании в течение 3 ч и температуре 420° удаляются оба моля сульфата аммония. В остатке находится сульфат гафния в аморфном состоянии (табл. 2, рис. 2, *з*), который кристаллизуется при дальнейшем нагревании выше 540° (рис. 2, *д*).

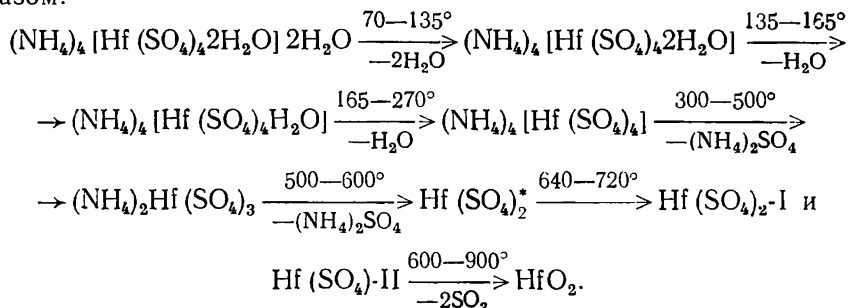
Судя по потере массы (табл. 2), два последующих эндотермических эффекта при 620 и 740° соответствуют удалению наиболее прочно связанных в комплексе монодентатных сульфатогрупп. Рентгенографические исследования показали, что разложение безводного дисульфата гафния сопровождается кристаллизацией новых фаз дисульфата. Этим можно объяснить наличие заметного плеча на кривой ДТА при 720°, вызванного, очевидно, наложением экзотермического эффекта кристаллизации и эндозффекта удаления последней сульфатогруппы.

На дифрактограмме образца, нагревавшегося при 640° (рис. 2, *д*), зафиксированы пики, соответствующие межплоскостным расстояниям d/h 4,10; 3,71; 2,23 Å. Подобных данных в литературе мы не нашли [7, 8], поэтому можно предположить, что наблюдаемые дифракционные пики принадлежат новой, до сих пор неизвестной модификации безводного дисульфата гафния. Выше 700° эта фаза разлагается, и на дифрактограмме образца, выдержанного 3 ч при 720°, помимо пиков нового дисульфата гафния и HfO_2 моноклинной модификации обнаруживается еще один дифракционный максимум средней интенсивности с $d/h = 3,33$ Å и несколько более слабых сигналов, исчезающих одновременно при дальнейшем повышении температуры, которые принадлежат, по-видимому, второй неизвестной модификации дисульфата гафния. Предшествующие рентгенографические исследования [9—11] показали, что при нагревании безводных дисульфатов циркония и гафния промежуточные фазы состава MOSO_4 не обнаружены. Неизвестны также модификации диоксида гафния с такими дифракционными данными.

Для безводного дисульфата гафния, полученного обезвоживанием тетрагидродисульфата, установлены пять его модификаций: α , β , β_1 , γ , δ [12], дифрактограммы [8] которых отличаются от представленных в

табл. 1 и на рис. 2. Полученные нами результаты можно объяснить, если допустить, что при термическом разложении комплекса $(\text{NH}_4)_4 \cdot [\text{Hf}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образуются новые метастабильные фазы дисульфата гафния. Одна из них с межплоскостными расстояниями 4,10; 3,71 и 2,23 Å существует при атмосферном давлении в области 600—700°, вторая с межплоскостными расстояниями 3,33; 3,05 и 3,19 Å зафиксирована при 720° вместе с моноклинным диоксидом гафния, являющимся конечным продуктом термического разложения комплекса сульфата гафния и аммония.

На основании изложенного реакции термического разложения двойного сульфата гафния и аммония можно представить следующим образом:



Термическое разложение четырехводного дисульфата гафния [13] и синтезированных из него двойных сульфатов гафния и аммония состава $(\text{NH}_4)_2[\text{Hf}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ [14] и изучаемого комплекса $(\text{NH}_4)_4[\text{Hf}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проходит через стадию образования безводного аморфного сульфата гафния. Однако при дальнейшем нагревании последнего процессы его кристаллизации и последующие превращения отличаются в каждом отдельном случае в зависимости от того, из какого соединения был получен дисульфат гафния. По-видимому, различный характер превращений аморфного дисульфата гафния с повышением температуры объясняется структурой исходных соединений, которая в данном случае неодинакова. Так, четырехводный дисульфат гафния, как и его циркониевый аналог [15], кристаллизуется в орторомбической сингонии и имеет слоистое строение, которое обеспечивается наличием в его составе только мостиковых сульфатогрупп; при нагревании этого соединения до 600° образуется γ -модификация $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$, которая при более высокой температуре (650°) переходит в β -модификацию [8, 13]. Соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{Hf}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (будучи изоструктурным цезиевому двойному сульфату гафния [16]) кристаллизуется в ромбической сингонии, имеет цепочечное строение, осуществляемое бидентатными сульфатогруппами, мостиковыми и циклическими. Дисульфат гафния, образующийся в процессе термического разложения этого соединения, рентгеноаморфный [14]. Исследуемый комплекс $(\text{NH}_4)_4[\text{Hf}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ относится к моноклинной сингонии и состоит из мономерных частиц [2]. В формировании двух новых модификаций $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ при нагревании исходного комплекса, очевидно, принимают участие монодентатные сульфатогруппы.

1. *Gmelins. Handbuch anorg. Chem. Hafnium.*— Berlin: Verlag Chemie, 1941, vol. 43, 62 p.
2. *Исследование кристаллической структуры двойного сульфата гафния и аммония состава $(\text{NH}_4)_4\text{Hf}(\text{SO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.* В. П. Чалый, И. А. Шека, Л. И. Федоряко, В. В. Фоменко.— Укр. хим. журн., 1978, 43, № 4, с. 343—345.
3. *Созинова Ю. П., Мотов Д. Л.* Образование сульфатов гафния с калием и аммонием в системах $\text{HfO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{M}_2'\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.— Журн. неорган. химии, 1978, 23, № 4, с. 1102—1109.
4. *Erday L., Gal S., Liptay G.* Thermoanalytical properties of analytical grade reagents. Ammonium salts.— Talanta, 1964, 11, N 6, p. 913—940.

* Образец рентгеноаморфный.

5. *Комплексные соединения сульфатов гафния и щелочных металлов и аммония* / Л. И. Федоряко, В. В. Фоменко, В. П. Чалый, И. А. Шека, И. Г. Донец.— *Химия и технология редких и рассеянных элементов*. Ереван, 1981, вып. 1, с. 41—54.
6. *Масс-спектрометрическое исследование термического разложения двойного сульфата гафния и аммония* / Л. И. Федоряко, И. А. Шека, Н. И. Выхрестюк, Е. С. Бродский.— *Координац. химия*, 1983, 9, № 5, с. 606—608.
7. *Миркин Л. И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов.— М.: Физматгиз, 1956.—863 с.
8. *X-ray diffraction data file*. ASTM.— Philadelphia, 1960—73.
9. *Von Hevesy G. V., Cremer E.* Sulfate des zirconium und hafnium.— *Z. anorg. und allg. Chem.*, 1931, 195, p. 339—342.
10. *Bear I. J.* Factors influencing the mode of thermal decomposition of zirconium sulfate tetrahydrate.— *Austral. J. Chem.*, 1967, 20, N 3, p. 415—428.
11. *Bear I. J.* The influence of vapour pressure of the formation of anhydrous zirconium sulfates.— *Ibid.*, 1969, 22, 5, p. 875—889.
12. *Bear I. J., Munne W. G.* The preparation and characterization of phase in the $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ system.— *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1970, 32, N 4 p. 1159—1164.
13. *О четырехводном дисульфате гафния* / Л. И. Федоряко, Н. Ф. Савенко, И. А. Шека, Ф. Г. Крамаренко.— *Укр. хим. журн.*, 1972, 38, № 6, с. 519—525.
14. *Федоряко Л. И., Шека И. А., Крамаренко Ф. Г.* О термической устойчивости двойного сульфата гафния и аммония.— *Журн. неорганической химии*, 1971, 16, № 5, с. 1304—1307.
15. *Singer I., Don T. Cromer.* The crystal structure analysis of zirconium sulphate tetrahydrate.— *Acta crystallogr.*, 1959, 12, N 10, p. 719—723.
16. *Строение двойного сульфата гафния и цезия* $\text{Cs}_2\text{Hf}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / В. П. Чалый, И. А. Шека, Л. И. Федоряко, В. В. Фоменко.— *Укр. хим. журн.*, 1978, 43, № 5 с. 532—534.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 28.09.82

УДК 546.289

ГИДРАТИРОВАННЫЕ ГЕРМАНАТЫ СКАНДИЯ, ТИТАНА, МАРГАНЦА И НИКЕЛЯ

О. Д. Лях, Р. И. Любвиная, И. А. Шека

В настоящей статье приведены результаты исследования продуктов взаимодействия гидроксильных форм германия и скандия, титана (IV), марганца (II) и никеля (II) в водных растворах с целью определить состав образующихся веществ и некоторых их свойств. Был использован предложенный ранее [1] вариант метода пересечения кривых Ф. Д. Шевченко [2], а также химический, термографический и рентгенографический методы.

Для установления состава химических соединений при осаждении гидроксидов металлов из германийсодержащих растворов нами была определена остаточная концентрация германия в растворе после осаждения гидроксида металла. На графике зависимости остаточной концентрации германия от избытка осадителя—гидроксида металла при различных начальных концентрациях германия в растворе наблюдается или точка пересечения кривых при определенном отношении компонентов в изучаемой системе, что свидетельствует об образовании химического соединения при данном соотношении компонентов, или слияние кривых в каком-либо интервале отношений компонентов, указывающее на образование твердых растворов в этом интервале. Если кривые на графике не пересекаются и не сливаются, химическое взаимодействие компонентов в данных условиях не происходит. Термографические исследования твердых фаз проводили на дериватографе системы «Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдеи» при скорости нагревания образца 10 град/мин; рентгенографические — на дифрактометре УРС-5РИ-М со счетчиком МСТР с применением трубки БСВ-6 на медном излучении при режиме $U=28$ кВ; $I=8$ мА.